ÜBER EINE NEUE METHODE ZUR PARTIELLEN ACYLIERUNG DER MEHRWERTIGEN ALKOHOLE UND ZUCKER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

VON

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

CHARLOTTE RUND
CAND. MED.
AUS KOLBERG.

TAG DER PROMOTION: 21. JUNI 1916.

Referenten:

Prof. Dr. E. Fischer.
Prof. Dr. Gabriel.

GEDRUCKT IN DER
HOFBUCHDRUCKEREI VON HERM. BOHLS NFL., NEUSTRELITZ.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0111

Theoretischer Teil.

Auf der Naturforscher-Versammlung in Wien im Jahre 1913[1]) hat Emil Fischer die Ansicht geäußert, daß eine Reihe natürlicher Gerbstoffe Zucker seien, deren Hydroxyle nicht sämtlich, sondern nur teilweise mit Säureradicalen in Reaktion getreten seien. Versucht man die Darstellung solcher Naturprodukte mittels direkter Einwirkung von Säuren oder ihren Derivaten auf die Zucker, so muß das Resultat ein ungünstiges schon deshalb sein, weil neben der großen Anzahl isomerer, verschiedenfach acylierte Produkte auftreten werden. Es mußte also zu einer aussichtsreichen Durchführung der Synthese eine neue Methode geschaffen werden, und nach dem Vorschlag von Emil Fischer geben die Kondensationsprodukte der Zucker mit Aceton hierzu die Handhabe. Man kommt so zu Verbindungen, deren Ähnlichkeit mit den Fetten recht in die Augen fallend ist: Mehrwertige Alkohole sind esterartig mit Säuren verknüpft. Nur käme bei dieser neuen Körperklasse die so bewegliche Carbonylgruppe der Glucose hinzu, wodurch wahrscheinlich auch ihre Isolierung sehr erschwert wird. Da sich die Kohlenhydrate oder mehrwertigen Alkohole in fast allen Geweben des Tier- und Pflanzenreiches finden, so kann man, obwohl heute kaum eine solche Verbindung isoliert ist, doch auf ihre physiologische Bedeutung aufmerksam machen.

Die Acetonkörper zeichnen sich durch große Variabilität aus. Die Kondensation des Ketons mit den Alkoholen oder Zuckern geht im allgemeinen leicht vonstatten und durch geringe Änderung der Reaktionsbedingungen wird sich häufig die Zahl der in Beziehung tretenden Gruppen ändern. Geht man von höher acetonylierten Verbindungen aus, so lassen sich bei der Hydrolyse Zwischenprodukte isolieren, was allerdings im Lauf dieser Arbeit nicht geschehen ist.

[1]) Vergl. Ber. 46, 3281 (1913).

Sie können von neuem und auch mit den Radicalen anderer Säuren gekuppelt werden, und die nun entstehenden Substanzen bilden eine Parallele zu den gemischten Fetten. Schließlich bindet bei den Kohlenhydraten der Ketonrest die häufig so unbequeme Carbonylgruppe, wodurch der Verlauf vieler Reaktionen erleichtert oder überhaupt erst ermöglicht wird.

Im Jahre 1915[1]) wurden die ersten derartigen Versuche an den Derivaten des Mannits und Dulcits veröffentlicht. Die folgende Untersuchung, die auf Veranlassung von Professor E. Fischer unternommen wurde, erstreckt sich besonders auf die Verbindungen des Erythrits und der Glucose.

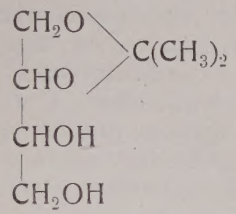
Vom Dulcit kennt man bis jetzt nur die Diacetonverbindungen[2]), vielleicht entsteht aus Gründen sterischer Hinderung kein Triacetondulcit. Denn unter denselben Bedingungen entsteht beim Mannit der vollständig acetonylierte Körper[3]), der von Irvine und Paterson[4]) sowohl in Mono- als auch in Diacetonmannit hydrolytisch gespalten wurde. Ob allerdings die letztere Verbindung, der Diaceton-Mannit, einheitlich ist, dürfte noch zu untersuchen sein; denn auf anderem Wege wurde ein Diacetonmannit mit abweichenden Eigenschaften gefunden, wie später zu zeigen ist. Dieser Körper wurde als β-Diaceton-mannit bezeichnet.

Vom Erythrit war bisher nur die Diacetonverbindung bekannt.[5]) Versuche, aus ihr den Monoacetonerythrit zu gewinnen, und zwar durch partielle Hydrolyse mit stark verdünnter wässriger oder alkoholischer Salzsäure, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, ergaben nur das Ausgangsmaterial oder das Spaltungsendprodukt: Erythrit. Dagegen erhält man Monoacetonerythrit in befriedigender Ausbeute, wenn man dem Aceton 20% Wasser zusetzt. Die Bildung von Monoacetonerythrit ist mit der Entstehung eines Moleküles Wasser, die von Diaceton-erythrit mit 2 Molekülen verknüpft, in Zahlen ausgedrückt ist das Verhältnis 9 : 1, bezw. 5,6 : 1. Das System: Aceton - Wasser - Diaceton - erythrit - Monoaceton - erythrit ist, wenn man trockenes Aceton nimmt, so im Gleichgewicht, daß die Menge des gebildeten Monoacetonerythrits nahezu gleich

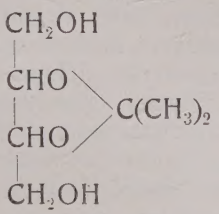
[1]) E. Fischer, Ber. 48, 266.
[2]) Speier, Ber. 28, 2531 (1895), E. Fischer, Ber. 48, 266 (1915).
[3]) E. Fischer, Ber. 28, 1167 (1895).
[4]) Soc. 105, 908 (1914).
[5]) Speier, Ber. 28, 2531 (1895).

Null ist, durch den Mehrgehalt von 20% Wasser dagegen auf 50—55% steigt. Der Körper zeigt in seinen Eigenschaften durchaus einheitlichen Charakter, obwohl die Möglichkeit zu Isomerien gegeben ist, jenachdem die Bindung des Ketonrestes an zwei benachbarten, zwei getrennten oder zwei endständigen Kohlenstoffatomen erfolgte. Da das käufliche Präparat, der durch intramolekulare Kompensation inaktive, sogenannte Antierythrit, benutzt wurde, so ergeben sich folgende Formelbilder:

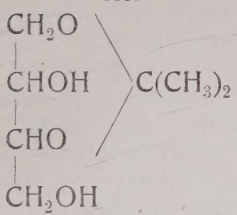
I.



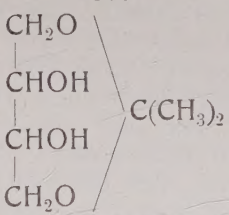
II.



III.



IV.



Welche von diesen Möglichkeiten in Betracht kommt, liesse sich vielleicht bis zu einem gewissen Grade mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen, wie es Boesekeen[1]) für die Glucose durchgeführt hat. Nur durch chemische Methoden ist eine Entscheidung schwerer zu treffen.

Um Hydroxyl-Gruppen zu acylieren, kennt man schon lange verschiedene Methoden. Man schüttelt die zu acylierende Substanz mit einem Überschuß der Säure, man erhitzt die Reagentien bei Gegenwart eines Wasser abspaltenden Mittels, man greift zu dem Säurechlorid und neutralisiert mit einer äquivalenten Menge von Natronlauge oder einer Pyridinbase. Immer erhält man auf diesen Wegen Gemische von total und partiell acylierten Verbindungen, die nur schwer und oft garnicht vollständig zu trennen sind. So haben Einhorn und Hollandt[2]) durch Behandeln des Erythrits mit

[1]) (Ber. 46, 2612, (1913).
[2]) A. 301, 95, (1898).

Benzoylchlorid in einer Pyridinlösung den Mono-, Di- und Tribenzoyl-erythrit neben einander erhalten.

Die Versuche am Monoaceton-erythrit wurden mit Benzoylchlorid sowohl in Pyridin- wie in Chinolinlösung vorgenommen. Der resultierende Dibenzoyl-monoaceton-erythrit hat, wie das Ausgangsmaterial, einen durchaus einheitlichen Charakter.

Wird nun zur Darstellung der freien Acylverbindung verseift, d. h. in einer Eisessiglösung der Acetonrest durch Salzsäure abgespalten, so eröffnen die freiwerdenden Hydroxylgruppen neue Möglichkeiten für Verschiebungen der Atomkomplexe. Wahrscheinlich gehen erst hier teilweise Umlagerungen vor sich und sind die Stammsubstanzen einheitlich. Solche Mischungen krystallisieren nicht, auch liessen sich die Sirupe im Hochvakuum nur bei sehr hoher Temperatur und unter Zersetzungserscheinungen destillieren, sodaß ihre nähere Untersuchung verhindert wurde.

Nimmt man an Stelle des Benzoylchlorids das p-Brombenzoylchlorid, das sich durch das Krystallisationsvermögen seiner Derivate auszeichnet, und arbeitet unter sonst gleichen Bedingungen, so erhält man zuerst den sehr schön krystallisierenden Di (p-Brombenzoyl)-monoaceton-erythrit. Bei der analogen Verseifung zeigte sich das Krystallisationsbestreben der p-Brombenzoylgruppe nicht groß genug, der Di (p-Brombenzoyl)-erythrit wurde auch nur als Öl isoliert und nicht weiter untersucht.

Bei längerer Einwirkung tritt der veresternde Einfluß der Salzsäure zu Tage, indem die freien Hydroxyle des Alkoholes mit Acetyl-Gruppen gekuppelt werden. Die so entstehenden Körper zeigen wieder größere Neigung zum Krystallisieren und der Diacetyl - di (p - Brombenzoyl) - erythrit kann in einer Ausbeute isoliert werden, die abhängig ist von der Einwirkungsdauer der Salzsäure. Bei dem Dibenzoyl-erythrit zeigte sich dieselbe Erscheinung, wurde dort aber nicht näher untersucht.

Was hier sozusagen wider Willen geschah, nämlich Bindung der freien Hydroxyle, wodurch größeres Krystallisationsvermögen erreicht wird, wurde systematisch zu verwirklichen gesucht, indem der Dibenzoylerythrit mit p-Brombenzoylchlorid, der Di (p-Brombenzoyl)-erythrit mit Benzoylchlorid behandelt wurde. Zugleich wäre es interessant gewesen festzustellen, ob die hierdurch entstehenden Körper identisch wären, wenn eine bejahende Antwort auch nicht

der zwingende Beweis für den analogen Bau der Ausgangskörper gewesen wäre. Das Resultat war aber nichtssagend, denn es traten Nebenreaktionen auf.

Ersetzt man das verhältnismäßig große Molekül der Benzoe- bez. Brombenzoesäure durch das Essigsäure-radical, so tritt eine eigentümliche Verschiebung der Eigenschaften auf: Der Acetonkörper ist ein Öl, die freie Acylverbindung krystallisiert.

Läßt man nämlich destilliertes Essigsäureanhydrid auf Monoacetonerythrit, der in Chinolin oder Pyridin gelöst ist, einwirken, so entsteht ein dünnflüssiger Sirup von ganz besonders bitterem Geschmack. Er krystallisiert nicht, läßt sich aber sehr gut im Hochvakuum destillieren. Seine Homogenität ist umso zweifelhafter, als bei der Verseifung mit wässriger Salzsäure wohl ziemlich bestimmt ein Gemisch entsteht. Es resultiert nämlich ein Sirup, dickflüssiger als das Ausgangsmaterial und von nicht so bitterem Geschmack, der trotz Impfens auch bei wochenlangem Stehen im Eisschrank nicht krystallisiert. Destilliert man aber im Vakuum einer Ölpumpe, so geht bei ziemlich konstanter Temperatur ein farbloses dickes Öl über und nun wachsen die Krystalle innerhalb kurzer Zeit aus. Allerdings beträgt ihre Menge nur etwa ein Drittel des Ganzen, die andern zwei Drittel krystallisieren auch nach wiederholtem Destillieren nicht. War das krystallisierende Isomere vorgebildet und wurde sein Auftreten durch das Destillieren nur begünstigt und seine Menge vermehrt, oder ist es dabei überhaupt erst entstanden? Solche Fragen können hier nicht beantwortet werden.

Dieser krystallisierte Körper wurde mit p-Brombenzoylchlorid in Reaktion gesetzt, um vielleicht hier ein mit dem schon oben beschriebenen identisches Produkt zu erhalten. Es erwies sich in seinen Eigenschaften aber als durchaus abweichend, beide wurden deshalb als α- und β-Verbindung von einander unterschieden.

Die Schmelzpunkte beider Körper unterscheiden sich um fast 70°, und auch wenn sie sorgfältig gemischt werden, ändert sich diese Differenz kaum.

Versucht man, sich auf Grund dieser Ergebnisse ein Bild über die Struktur der Substanzen zu machen, so käme wohl die Regel in Betracht, daß von 2 isomeren Verbindungen diejenige höher schmilzt, deren Molekül die symmetrischere Struktur besitzt.[1])

[1]) Markwald, Graham-Ottos Lehrbuch I. 3505 (1898).

Für die beiden vorliegenden Körper gelten folgende Formeln:

I.	II.	III.	IV.
CHOBe	CH_2OBe	CH_2OBe	CH_2OAc
|	|	|	|
CHOBe	CHOAc	CHOAc	CHOBe
|	|	|	|
CHOAc	CHOBe	CHOAc	CHOBe
|	|	|	|
CH_2OAc	CH_2OAc	CH_2OBe	CH_2OAc

$Ac = COCH_3$.
$Be = COC_6H_4Br$.

Von diesen 4 Bildern sind III und IV die symmetrischeren, obwohl, der Natur des Erythrits entsprechend, keines einer gewissen Symmetrie entbehrt. Vielleicht ist die β-Verbindung ein Gemisch von III und IV, die α-Verbindung von I und II; denn bei beiden ist der Schmelzpunkt durchaus unscharf, was ja bei nicht einheitlichen Körpern leicht der Fall ist. Es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß auf solcher Grundlage nicht eine bindende Entscheidung getroffen werden kann.

Wie anfangs erwähnt, ist ein neuer Diacetonmannit dargestellt worden. Schüttelt man nämlich Mannit mit trockenem Aceton, das 1% Salzsäure enthält[1]), so entsteht der Triaceton-mannit durchaus nicht in theoretischer Ausbeute. Wahrscheinlich ist daran das bei der Reaktion recht reichlich gebildete Wasser, das 1,8% des Acetons ausmacht, schuld, denn aus den Mutterlaugen läßt sich ein Diacetonmannit isolieren. Die Ausbeute wird erheblich größer, wenn man dem Gemisch von vornherein Wasser zusetzt. Man erhält dann, auf den angewandten Mannit berechnet, 90% Triaceton- und 40% Diacetonverbindung. Daneben entsteht noch Monoaceton-mannit, wenn auch bei 2% Wasserzusatz in so geringer Menge, daß er als Nebenprodukt angesehen und vernachlässigt wurde.

Zu diesen Versuchen wurde d-Mannit verwandt. Die Zahl der entstehenden Isomeren des Diaceton-mannits ist eine sehr große, es könnten 30 verschiedene Formen entstehen, wenn die verschiedenen Hydroxylgruppen gleichmäßig in Reaktion träten. Es ist aber anzunehmen, daß bestimmte Bindungen anderen gegenüber bevorzugt werden; ob immer die cis- leichter reagieren, als die trans-Stellungen, läßt sich heute wohl noch nicht entscheiden.

---

[1]) Ber. 28, 1168 (1895).

Irvine und Paterson (loc. cit.) haben ihren Diaceton-mannit methyliert, die beiden Acetongruppen abgespalten und dann mit Salpetersäure zu Mannonsäure oxydiert. Diese Reaktionen, die nicht wiederholt wurden, führen zu durchaus eindeutigen Resultaten. Andernfalls könnte man zu der Vermutung kommen, daß der ältere Diaceton-mannit ein Gemisch verschiedener, sehr schwer zu trennender Isomeren ist, worauf der bemerkenswert tiefe Schmelzpunkt und das geringe Krystallisationsbestreben hindeuten würden, während der β-Diaceton-mannit wirklich ein einheitliches Produkt ist. Ob er bei der Hydrolyse des Triaceton-mannits neben der anderen Verbindung entsteht, wurde nicht untersucht.

Wichtiger und interessanter als bei Erythrit und Mannit sind die Ergebnisse analoger Reaktionen bei der Glucose. Denkt man sich als eines der Ziele chemischer Forschung die konstitutionelle Aufklärung der Naturprodukte und daran anschliessend ihren Aufbau, so kommt, als hierher gehörend, beim Erythrit wohl nur das Erythrin, der Orsellinsäure-monoester dieses Alkoholes, in Betracht. Vielleicht lernt man ihn auch noch als den Bestandteil einiger anderer Flechtenstoffe kennen. Auf Seiten der Glucose dagegen stehen neben bestimmten Gerbstoffen vielleicht zahlreiche noch unbekannte Produkte des Tier- und Pflanzenreiches als Schutz- oder Reservestoffe.

Sowohl Diaceton- wie auch Monoaceton-glucose sind schon lange bekannt.[1]) Ihre Darstellung über die Methyl-glucoside, auch nach der Verbesserung von Irvine und Scott[2]), ist so zeitraubend und wenig ergiebig, daß ein anderes Verfahren gesucht wurde.

Nimmt man statt der gewöhnlichen α-Glucose die β-Modifikation, die sich von der ersteren durch ihre größere Löslichkeit auszeichnet, so wird die Darstellung der Aceton-verbindungen ebenso leicht wie beispielsweise die der Erythritderivate.

β-Glucose ist nach der Vorschrift von Behrend[3]) leicht zugänglich. Man schüttelt also β-Glucose mit der 20-fachen Menge trockenem Aceton, das 1% Salzsäure enthält. Die so isolierte Diacetonverbindung unterscheidet sich in nichts von der altbekannten. Sie ist in geringem Grade, höchstens

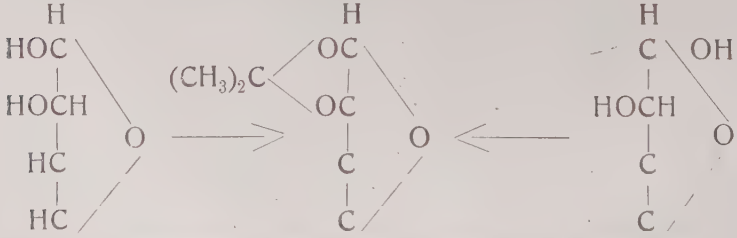
---

[1]) E. Fischer, Ber. 28, 1145 bez. 2496 (1895).
[2]) Soc. 103, 569 (1913).
[3]) Annalen 353, 106 (1907).

zu 2%, mit Monoaceton-glucose verunreinigt, die beim Eindampfen der wässrigen Acetonlösung entsteht.

In Analogie zum Erythrit wurde versucht, Monoacetonglucose durch Schütteln mit wasserhaltigem Aceton zu erhalten. Durch den Wasserzusatz werden aber die Löslichkeitsverhältnisse sehr ungünstig beeinflußt, und die Menge der gebildeten Monoaceton-glucose ist nicht ermutigend. Dagegen wurden die Resultate recht befriedigend, als die Diacetonglucose als Ausgangsmaterial benutzt wurde; unter Bezugnahme auf die gegebenen spezifischen Drehungen beider Substanzen kann die Größe des Winkels ausgerechnet werden, bei der die Verwandlung in die ärmere Verbindung vollendet ist. Der Reaktionsverlauf wurde optisch verfolgt und auch hier wurde ein mit dem bekannten identischer Körper isoliert.

Nimmt man, wie heute wohl allgemein üblich, an, daß die α- und β-Glucose diastereomer seien, d. h. daß sie in der cylischen Halbacetal-Form sich nur durch die Stellung des Hydroxyls am Carbonylkohlenstoffatom unterscheiden, so wäre es nicht erstaunlich, wenn aus beiden Formen derselbe Acetonkörper resultieren würde. Sowohl Mono-, als auch Diaceton-glucose reducieren alkalische Kupferlösung nicht und bilden kein Phenylhydrazon; sie zeigen also keine Aldehydeigenschaften. Man könnte infolgedessen annehmen, daß das Aceton dem beweglichen Hydroxyl die ihm genehme Stellung aufgezwungen hat und darin festhält. Entsprechend dem leichteren Reaktionsverlauf könnte man sie danach als Derivate der β-Glucose auffassen.



Es ist interessant, hier den Unterschied gegenüber der Fructose festzustellen. Durch die Mittelständigkeit des Carbonyls ist, wenn man wiederum von der Tollens'schen Formel ausgeht, die Stellung des in Frage stehenden Hydroxyls fixiert. Die Folge davon ist, daß man sowohl eine α- als auch eine β-Monoaceton-fructose isoliert hat,[1]) und auch von der Diaceton-fructose zwei Formen existieren[2]).

[1]) Irvine & Garret, Soc. 97, 1277 (1910).
[2]) E. Fischer, Ber. 28, 1164 (1895).

Nun haben Irvine, Fife und Hogg[1]) Derivate einer neuen Form der Glucose, darunter eine Aceton-glucose mit durchaus abweichenden Eigenschaften gefunden. Das neue Produkt läßt sich leicht oxydieren und neigt zur Autokondensation. Die Entdecker haben zur Erklärung verschiedene Strukturformeln aufgestellt und halten einen α- oder β-Oxyd-Ring für das Wahrscheinlichste. Es tritt hierdurch deutlich die Analogie mit den Methylglucosiden zu Tage, für die E. Fischer[2]) beim Auffinden des γ-Methylglucosides solche Vermutungen ausgesprochen hat.

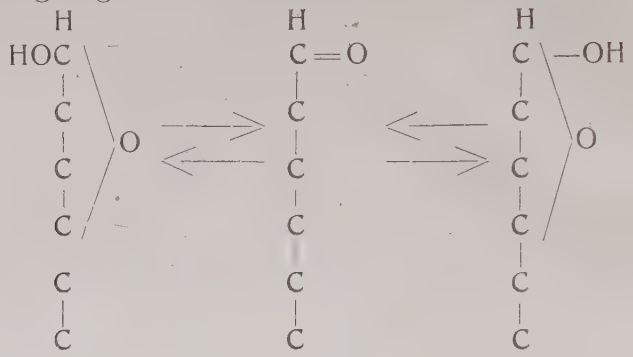
Zum Benzoylieren der Aceton-glucosen wurde dieselbe Methode angewandt wie bei dem Erythrit, d. h. zu ihrer Lösung in trocknem Chinolin wurde Benzoylchlorid in etwas mehr als der berechneten Menge gegeben. Geht man von der Monoacetonglucose aus, so bildet sich neben einigen öligen Produkten die Tribenzoyl-monoacetonglucose als sehr schön krystallisierender Körper, der sich in Eisessig mit conc. Salzsäure leicht verseifen läßt.

Aber die entstehende Tribenzoyl-glucose bleibt durchaus ölig, es wurden nur die Krystalle eines Additionsproduktes mit 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Es reduziert in wässrig-alkoholischer Lösung die Fehlingsche Lösung in der auf Glucose berechneten Stärke — die Tribenzoyl-monoaceton-glucose reagiert selbstverständlich nicht oder nur in Spuren — und bildet ein krystallisierendes Semicarbazon; Verbindungen mit Br-Phenylhydrazin und Hydroxylamin blieben ölig. Ein weiterer Beweis für die Struktur ist die Leichtigkeit mit der die Tribenzoyl-glucose sich durch Behandlung mit Aceton, das 1 % Salzsäure enthält, fast quantitativ in die Tribenzoylaceton-glucose zurückverwandeln läßt.

Ebenso wie der Traubenzucker zeigt die Tribenzoylglucose Mutarotation. Man nimmt heute wohl allgemein an, daß die Ursache dieser Erscheinung in Strukturverhältnissen zu suchen ist, die man als Oxo-cyclo-Desmotropie bezeichnet, und unterscheidet die einzelnen Formen, so weit man sie kennt, durch die griechischen Buchstaben. Hiernach müßte man, entsprechend der α- und β-Glucose auch eine α- und β-Tribenzoyl-glucose isolieren können; denn das Hydroxyl des Carbonylkohlenstoffatomes ist ja frei für die Wanderung. Vielleicht ist das zuerst entstehende

[1]) Soc. 107, 524 (1915).
[2]) E. Fischer, Ber. 47, 1983 (1914).

Öl das Gemisch der beiden Stereoisomeren und nur eine der beiden Komponenten befähigt, mit Tetrachlorkohlenstoff die krystallisierende Additionsverbindung zu geben. Das Gleichgewicht der diastereomeren Formen könnte sich optisch so dokumentieren, daß der Sirup nur die Enddrehung zeigt:



Das ist aber, streng genommen, nicht der Fall. Der Drehungswinkel der amorphen Substanz schwankt zuerst, er hat nach kurzer Zeit, ca. 1 Stunde nach dem Auffüllen, ein Maximum, um dann während einer Woche langsam zu fallen. Die Differenz zwischen Anfangs- und Enddrehung, bezogen auf die Ablesung, beträgt $0{,}42^0$, zwischen Maximum und Minimum $0{,}47^0$. Überdies zeigten sich zum Schluß Zersetzungserscheinungen, da sich eine geringe Menge von Krystallen gebildet hatte. Dasselbe Phänomen störte auch die Bestimmung des öligen Rückstandes, der das nicht mit Tetrachlorkohlenstoff krystallisierende Isomere hätte enthalten können.

Es war deshalb nicht möglich zu prüfen, ob die Beziehungen zwischen den molekularen Drehungen diastereomerer Verbindungen, wie sie Hudson[1]) als Regel aufstellt, auch im vorliegenden Falle gelten.

Schon Kueny[2]) hat durch direktes Benzoylieren der Glucose nach Baumann ein öliges Gemisch erhalten, dessen Analyse ungefähr auf das Tribenzoat paßt: Er fand C = 65,33 %, H = 5,35 %, während für C : 65,85 % und für H : 4,88 % sich berechnen.

Nur einmal hat er sie „in nahezu reinem Zustand in Form von langen sammtartigen Nadeln, welche aus einer

[1]) Am. XXXI. 66 (1909).
[2]) Zeitschrift für physiolog. Chemie 14,330 (1890).

Auflösung des Estergemenges in Alkohol auskrystallisiert ist“ erhalten. Doch zeigte diese Substanz noch keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichte von 80° ab allmählich. Bei der Elementaranalyse wurden gefunden: C = 66,44% und H = 4,89%. Leider liegen auch keine optischen Bestimmungen vor, die es erlauben würden, Vergleiche mit der hier beschriebenen Tribenzoyl-glucose anzustellen, da ja durch verschiedene Methoden auch ganz verschiedene Körper hätten entstehen können. Immerhin sieht man bei einem Vergleich beider Substanzen deutlich den Fortschritt, den der Weg über die Acetonverbindungen für die Synthese partiell acylierter Kohlenhydrate bietet.

Eine Benzoylierung der Diaceton-glucose wurde im I. chem. Institut der Universität Berlin von Herrn von Fodor ausgeführt. Das Resultat war ein zähflüssiger Sirup der bei 0,2 mm Druck und einer Badtemperatur von 180—187° destillierte. Die Analyse ergab:

ber.: C = 62,60%; H = 6,64%.
gef.: C = 63,33%; H = 6,67%.

Es ist möglich, daß die Versuche, wenn sie mit der ganz reinen Diaceton-glucose unternommen werden, zu krystallisierten Produkten führen.

Daß aber die Schwierigkeiten, krystallinische Körper zu erhalten, bei den partiell acylierten Zuckern selbst in Verbindung mit Aceton, ziemlich erhebliche sind, bewiesen Versuche, die mit dem Acetonrhamnosid ausgeführt wurden. Das hier entstandene ölige Produkt zersetzte sich bei der Destillation, konnte also nicht näher untersucht werden.

Vielleicht darf hier darauf hingewiesen werden, daß die Darstellung des Acetonrhamnosides[1]) aus der gewöhnlichen krystallisierten, also wasserhaltigen Rhamnose zu denselben Ergebnissen führt, wie wenn man die wasserfreie als Ausgangsmaterial benutzt. Ja, die Ausbeute ist insofern günstiger, als sie auch 50% dieses wasserhaltigen Körpers beträgt, also die Mühe und Materialverluste beim Trocknen spart.

Um unter möglichst günstigen Bedingungen eine Monoacyl-glucose darzustellen, wurde zu den Versuchen p-Brombenzoyl-chlorid verwandt, und wirklich entstand ein sehr hübsch krystallisierender Körper: Mono (p-Brombenzoyl)-diaceton-glucose. Er reduciert, wie vorauszusehen war, nicht die Fehlingsche Lösung.

[1]) E. Fischer, Ber. 28, 1145 (1895).

Leider ist es aber nicht gelungen, die acetonfreie Verbindung krystallisiert zu erhalten. Die Verseifung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln versucht, wässrige Säuren allein konnten wegen der geringen Löslichkeit der Brombenzoyl-diaceton-glucose nicht benutzt werden. Ob man aber ein Gemisch von Essigäther und konzentrierter Salzsäure oder von 50prozentiger Essigsäure und rauchender Salzsäure nahm, immer war das Resultat das gleiche: Eine amorphe, fast farblose, glasige Masse, die auch mit keinem der üblichen Aldehyd-reagentien ein krystallisiertes Produkt lieferte. Daß die Carbonyl-Gruppe wirklich frei ist, beweist die Reduktionskraft des Körpers gegenüber Fehlingscher Lösung. Die Menge des gebildeten Kupferoxydules entspricht der auf Glucose berechneten. Diese Reaktion ist ein bequemes Hilfsmittel, das Fortschreiten und Ende der Verseifung zu erkennen.

Als ein weiterer Beweis für die Struktur läßt sich die Rückverwandlung in die p-Brombenzoyl-diaceton-glucose ansehen, wenn die Reaktion auch nicht so quantitativ verläuft wie bei der Tribenzoylglucose.

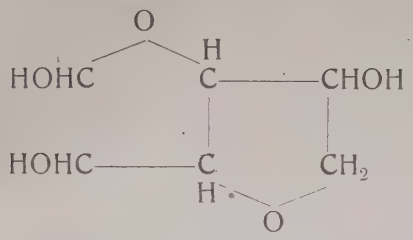
Dagegen zeigt das Produkt eine auffallende Veränderung, wenn man es, ganz gleichgültig ob bei normalem Druck oder im Vakuum, auf 100° erwärmt. Die vorher fast weiße Substanz färbt sich innerhalb einer Stunde dunkelgelb-braun, und unter vermindertem Druck bläht sie sich auch auf. Versucht man den neuen Körper in Wasser zu lösen, so ist es fast unmöglich, vielmehr schmilzt er beim Erhitzen und reduciert fast garnicht mehr die Fehlingsche Lösung. Die Analysen weisen auf den Verlust eines Moleküles Wasser aus einem Molekül Brombenzoyl-glucose.

Diese Wasserabspaltung kann zwischen ganz beliebigen Hydroxylen erfolgen, es können also die verschiedensten Gruppierungen entstehen. So könnte man annehmen, daß sie zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom des Glucoseradicals auftritt, da dieses Wasserstoffatom resp. die Hydroxylgruppe die einzigen sterisch benachbarten sind. Diese Deutung hat aber nicht viel Wahrscheinlichkeit für sich, denn bei ähnlichen Reaktionen findet man in der Zuckergruppe vielmehr Produkte, die auf Derivate des Furfurans deuten. Erinnert sei an die Bildung des α-Oxy-methyl-furfurols[1]) unter dem Einfluß verdünnter Säuren, und das β-Glycosan[2]).

[1]) Kiermayer, Chem. Ztg. 1895, 1003. van Eckenstein und Blanksma Ber. 43, 2355 (1910).

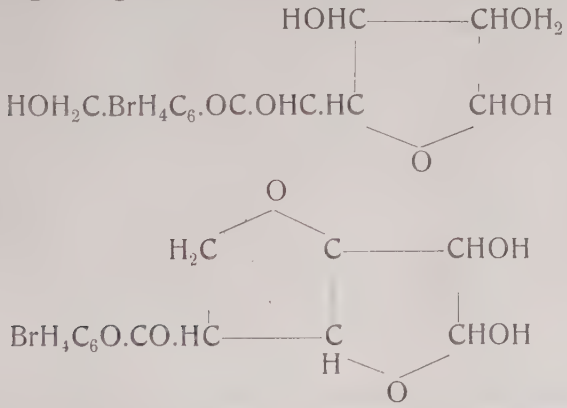
[2]) Tanret: Bll. (3) 11, 950, 1894. Vongerichten und Fr. Müller Ber. 39, 241 (1906).

Vongerichten und Fr. Müller halten folgende Formel ihres Körpers für die seinem Verhalten entsprechende:



In Übereinstimmung mit der vorliegenden Substanz reduziert auch dieses Produkt nicht die Fehlingsche Lösung und bildet Tribenzoyl- und Triacetylverbindungen. Ferner machten Udránzki und Baumann[1]) bei der Behandlung von Glucosebenzoaten mit starker Säure die Beobachtung, daß sich ebenfalls Furfurol bildet, eine Erscheinung, die bei den Aldohexosen sonst leicht übersehen wird, weil die Zersetzung schnell weiter geht, bis zur Ameisen- und Laevulinsäure. Es scheint also, als ob die Belastung mit Acylgruppen die cylischen Komplexe stabilisiere.

Zu einem dem oben angeführten entsprechenden Strukturbilde kommt man, wenn man von der Tollens'schen Glucoseformel, in der ja ein heterocyclischer Fünfring bereits vorliegt, ausgeht:

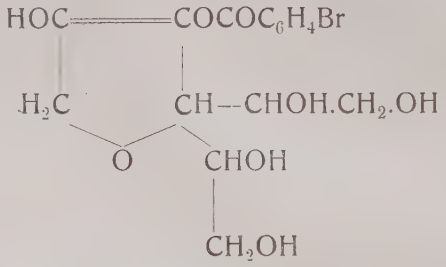


Man findet in den verschiedensten Körperklassen der Chemie, daß gerade Ketten von 4—5 Kohlenstoffatomen leicht mit einem Stickstoff- oder Sauerstoffatom zu cyclischen

[1]) Ber. 21, 2744 (1888).

Komplexen zusammentreten; erinnert sei an die Glykole, Diamine, Dicarbonsäuren, Oxysäuren, Aminosäuren. Mit dieser Erfahrungsregel würde man sich im vorliegenden Falle in Einklang finden.

Nach dieser Formel würde der Körper aber einen recht komplizierten Bau besitzen. Seine Struktur würde sich wesentlich vereinfachen, wenn man die Halbacetalform als einen Gleichgewichtszustand, nicht als etwas für sich Bestehendes betrachtet. Dann tritt erst unter dem Einfluß der Wärme der entscheidende Ringschluß auf und würde wohl folgendem Bild entsprechen.



Mit der Annahme dieser Formel würde man sich auch mit der von Macdonald[1]) für die Diacetonglucose aufgestellten in Übereinstimmung finden. Doch ist diese Ableitung, ebenso wie die für die Monoaceton-glucose, durchaus nicht beweiskräftig. Sie geht nämlich von der Annahme aus, daß sich in dem Sirup, der sich nach der alten Darstellung zuerst bildet, ein Glucose-dimethylacetal befinde. E. Fischer[2]) hat aber daraus das γ-Methyl-glucosid isoliert.

Um schließlich noch ein Beispiel von Ringbildung anzuführen sei auf das Glucal und Hydroglucal[3]) verwiesen, wenn auch deren Verhalten von dem des hier vorliegenden Körpers wesentlich abweicht. Das Glucal reduziert beispielsweise die Fehlingsche Lösung.

Die Entscheidung darüber, welche von all diesen Vermutungen richtig oder ob nicht überhaupt neuartige Verhältnisse vorliegen, müssen eingehende Untersuchungen erbringen, die aber weit über den Rahmen der vorliegenden Arbeit herausgeführt hätten. Jedenfalls verdiente die Beobachtung schon hier Erwähnung und vielleicht wirft ihre Erklärung auch Licht in heute noch unerkannte Reaktionen der Zuckergruppe.

---

[1]) Soc. 103 II. 1896. (1913).
[2]) E. Fischer, Ber. 47, 1980 (1914).
[3]) E. Fischer & Zach, C. 1913, I. 1668; E. Fischer; Ber. 47, 196 (1914).

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen also, daß die Acetonkörper der mehrwertigen Alkohole und Zucker ebenso wie die Acylacetonkörper sehr schöne Verbindungen sind. Besonders die Acetonglucosen werden durch die neue bequeme Methode ihrer Darstellung sehr an Bedeutung für zahlreiche Synthesen gewinnen, und auch ihre Struktur wird sich jetzt eher feststellen lassen. Dagegen ist unter den freien Acylverbindungen der Diacetylerythrit der einzige schön kristallisierte Körper.

Biologisch interessant wäre es, das Verhalten acylierter Produkte unter dem Einfluß von Hefe oder freiem Enzymen zu untersuchen. Die Acetonkörper werden nämlich nicht angegriffen. Es fragt sich nun, ob durch das Freiwerden einzelner Hydroxylgruppen genügend Angriffspunkte gegeben wären, ob die Monoacylverbindung leichter vergoren würde als die Triacylverbindung, ob die Säuren überhaupt einen Einfluß ausüben und welchen, wie sich die verschiedenen Säuren verhalten und welches die Endprodukte sein würden.

Schließlich kann man ähnlichen Produkten ein pharmakologisches Interesse zuschreiben, wenn sich auch in diesem Punkte nichts voraussagen läßt, da der Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und therapeutischer Wirkung uns heute noch ziemlich verborgen ist. Was ältere Versuche betrifft, die auf einen ähnlichen Zweck hinarbeiten, so sei als Beispiel auf die Glucosido-chloralose[1]) verwiesen, deren Eigenschaften sich aber scharf von denen des Chlorals unterscheiden.

[1]) Heffter, Ber. 22, 1050 (1889).

Experimenteller Teil.

Monoacetonerythrit,
$C_4H_8O_4.C_3H_6$.

Fein gepulverter und gesiebter inaktiver Erythrit (käufliches Präparat) wird mit der sechzehnfachen Gewichtsmenge Aceton, das 25% Wasser und 1% Salzsäure enthält, geschüttelt. Im Laufe von etwa ½ Stunde tritt Lösung ein. Die Flüssigkeit wird 17 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Zur Entfernung der Salzsäure schüttelt man nun mit überschüssigem Silbercarbonat, klärt, wenn nötig, das Filtrat mit Tierkohle und verdampft die Flüssigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Hierbei geht der größere Teil des bei der Reaktion gebildeten Diacetonerythrits in die Vorlage. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Um den noch vorhandenen Diacetonerythrit völlig zu entfernen, wird die zerkleinerte Masse mit Petroläther ausgekocht und aus dem Rückstand der Monoacetonerythrit mit viel heißem Äther ausgelaugt, wobei unveränderter Erythrit zurückbleibt. Wird die eingeengte ätherische Lösung mit Petroläther versetzt, so scheidet sich der Monoacetonerythrit zunächst als Öl ab, erstarrt aber beim starken Abkühlen bald krystallinisch. Die Ausbeute beträgt 50—55% vom Gewicht des angewandten Erythrits, während 30—33% von diesem zurückgewonnen werden. Das übrige ist in Diacetonerythrit verwandelt.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äther und Petroläther umkrystallisiert und 2 Stunden bei 35° und 0,1 mm getrocknet, wobei schon geringe Sublimation stattfand.

0,1566 g Sbst.: 0,2960 g CO_2, 0,1228 g H_2O.
0,1567 g Sbst.: 0,2974 g CO_2, 0,1184 g H_2O.

$C_7H_{14}O_4$ (162,11)	Ber.	C 51,82	H 8,71.
	Gef.	C 51,55, 51,76,	„ 8,79, 8,46.

Der Monoacetonerythrit bildet glänzende Blättchen, schmilzt nach geringem vorherigem Sintern bei 75—76° und destilliert bei höherer Temperatur. Er löst sich leicht in Wasser, Essigäther und warmem Benzol; etwas schwerer in Äther. In Petroläther ist er recht schwer löslich; ziemlich leicht wird er von kochendem Ligroin aufgenommen. Er schmeckt bitter, aber nicht so unangenehm wie der Diacetonerythrit.

Dibenzoylacetonerythrit,

$C_4H_6O_4.C_3H_6.(COC_6H_5)_2$.

5 g Monoacetonerythrit werden mit 9,5 g (2,2 Mol) Benzoylchlorid und 9 g Chinolin (2,3 Mol) 6 Stunden auf 70° erhitzt Die anfangs klare Lösung trübt sich schon nach kurzer Zeit durch Ausscheidung von Krystallen und erstarrt allmählich zum größeren Teil. Man behandelt jetzt mit Wasser und Äther, wobei klare Lösung eintritt, trocknet die abgehobene ätherische Schicht mit Natriumsulfat und verdampft unter vermindertem Druck; das zurückbleibende, dunkelgelbe Öl krystallisiert beim Erkalten. Das Produkt wird aus 55—60 ccm heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist sehr gut.

Für die Analyse wurde mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und bei 35° und 0,1 mm getrocknet.

0,1996 g Sbst.: 0,4985 g CO_2, 0,1038 g H_2O.

$C_{21}H_{22}O_6$ (370,18). Ber. C 68,07, H 5,99

Gef. „ 68,12, „ 5,83.

Die Substanz schmilzt bei 90° und läßt sich in kleinerer Menge destillieren. Sie ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, woraus sie in hübschen mikroskopischen Prismen krystallisiert. In Petroläther ist sie recht beträchtlich löslich.

Statt Chinolin kann man auch bei obigem Verfahren Pyridin verwenden. Dann tritt gleich beim Anfang der Reaktion ziemlich starke Erwärmung ein.

Dibenzoyl-erythrit.

3 g Dibenzoyl-aceton-erythrit wurden in 12 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm wässriger 5 n-Salzsäure versetzt. Nachdem die klare Flüssigkeit 6 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie mit Wasser verdünnt, wobei ein farbloses Öl ausfiel, dann mit festem Kaliumbicarbonat neutralisiert, das Öl ausgeäthert und die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung verdampft. Das

bleibende dicke Öl war in Wasser sehr schwer, aber in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich. Es ließ sich nicht krystallinisch erhalten, auch nicht aus einer Mischung von Alkohol und Benzol, wie die Angabe Einhorns und Hollandts (loc. cit.) lautet, ist also sicher verschieden von dem dort beschriebenen Körper.

Di-(p-Brombenzoyl)-acetonerythrit,
$C_4H_6O_4.C_3H_6.(COC_6H_4Br)_2$.

5 g Monoacetonerythrit werden mit 15 g p-Brombenzoylchlorid (2,2 Mol) und 9,1 g trocknem Chinolin (2,3 Mol) 6 Stunden auf 70° erhitzt. Die anfangs klare Lösung ist zum Schluß in eine feste Masse verwandelt. Sie wird zur Lösung des Chinolinhydrochlorides zweimal mit ziemlich viel kaltem Alkohol und zum Schluß mit Wasser verrieben. Den Rückstand löst man in warmem Benzol. Auf Zusatz von Petroläther erfolgt rasch Krystallisation. Die Ausbeute beträgt etwa 13—14,5 g oder 80—90% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird mehrmals aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert.

0,1628 g Sbst.: 0,2820 g CO_2, 0,0584 g H_2O.
0,1591 g Sbst.: 0,2775 g CO_2, 0,0528 g H_2O.
0,1640 g Sbst.: 0,2855 g CO_2, 0,0545 g H_2O.
0,1687 g Sbst.: 0,1211 g AgBr.

$C_{21}H_{20}O_6Br_2$ (528,00). Ber. C 47,73,
Gef. „ 47,24, 47,57, 47,48.
Ber. H 3,82 Br. 30,27.
Gef. H 4,01 3,71, 3,72 „ 30,55.

Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 147—148° (korr.). Sie löst sich leicht in heißem Benzol, kochendem, hochsiedendem Ligroin und Chloroform, etwas schwerer in heißem Alkohol, und krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in mikroskopischen, feinen, biegsamen Nadeln. In kaltem Petroläther ist sie recht schwer, in Wasser so gut wie unlöslich.

Verwendet man bei der Darstellung an Stelle von Chinolin das Pyridin, so verläuft die Reaktion so heftig, daß es zweckmäßig ist, trocknes Chloroform als Verdünnungsmittel zuzugeben.

Bei der Behandlung mit Eisessig und wässriger Salzsäure verhält sich die Substanz ebenso, wie der Dibenzoyl-aceton-erythrit. Es entsteht ein fast farbloses Öl, das in

Petroläther schwer löslich ist und bisher nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

α-Diacetyl-di(p-brombenzoyl)-erythrit, $C_4H_6O_4.(COC_6H_4Br)_2.(COCH_3)_2$.

Wie in der Einleitung erwähnt ist, entsteht diese Verbindung aus dem Di- (brombenzoyl-) acetonerythrit durch lange Einwirkung von Salzsäure in Eisessiglösung, wobei als Zwischenprodukt der Di- (brombenzoyl-) erythrit anzunehmen ist.

Man löst 3 g Di-(brombenzoyl)-acetonerythrit in 36 ccm heißem Eisessig, dem etwa 10% gasförmige Salzsäure zugeführt sind. Die jetzt wieder klare Flüssigkeit bleibt 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Man versetzt nun mit Eiswasser, wobei ein weißes Öl ausfällt, neutralisiert mit Kaliumbicarbonat und extrahiert das Öl mit Äther. Die beim Verdampfen des Äthers bleibende zähe Masse wird sofort in Alkohol gelöst und diese Lösung bis zur Trübung mit Wasser verdünnt. Beim längeren Stehen in der Kälte und öfteren Reiben erfolgt Krystallisation. Ausbeute etwa 1,8 g. Wenn den Krystallen Öl beigemengt ist, müssen sie abgepreßt werden.

Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1260 g Sbst.: 0,2137 g CO_2, 0,0392 g H_2O.
0,2023 g Sbst.: 0,1336 g AgBr.
$C_{22}H_{20}O_8Br_2$ (572,00). Ber. C 46,15, H 3,52, Br 27,94.
Gef. „ 46,26, „ 3,48, „ 28,10.

Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt die Substanz unscharf zwischen 83 und 86°. Sie löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Aether, wenig in Petroläther und fast garnicht in Wasser.

Zum Beweis, daß sie vier Acylgruppen enthält, diente folgender Versuch:

0,5022 g wurden in 10 ccm alkoholischer Natronlauge die 0,44 normal war, gelöst und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein starker Niederschlag von Natriumsalzen entstand, der sich beim späteren Verdünnen mit Wasser wieder vollständig löste. Zur Neutralisation des überschüssigen Alkalis waren 11,6 ccm n/10-Schwefelsäure nötig. Mithin waren für die Verseifung verbraucht: 3,24 ccm n-Natronlauge, während für Di-(p-Brombenzoyl)-diacetyl-

erythrit 3,51 ccm n-Natronlauge sich berechnen. Eine zweite Bestimmung mit 0,5072 g Substanz ergab 3,57 ccm n-Natronlauge statt der berechneten 3,51 ccm.

Zum Nachweis der Essigsäure wurde die neutrale Lösung nach Verjagen des Alkohols mit Schwefelsäure übersättigt, die ausgefällte Brombenzoesäure abfiltriert, das Filtrat abdestilliert und aus dem Destillat krystallisiertes Silberacetat bereitet (gef. 64,0% Ag., ber. 64,6% Ag.)

Diacetyl-aceton-erythrit,

$C_4H_6O_4.C_3H_6.(COCH_3)_2$.

5 g Monoacetonerythrit, wurden mit 12,6 g Essigsäureanhydrid (4 Mol) in 12,5 g trocknem Pyridin (5 Mol) gelöst. Das Gemisch blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur, wobei es sich schwach gelblich färbte. Es wurde dann auf Eis gegossen, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und die ätherische Lösung sorgfältig mit Wasser und Bicarbonat gewaschen, um alle Säure zu entfernen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ beim Verdampfen ein farbloses Öl, das unter 0,2 mm Druck bei einer Temperatur des Bades von 115-120° zum allergrößten Teile destillierte. Das dünnflüssige und sehr bitter schmeckende Öl besaß die Zusammensetzung des Diacetylaceton-erythrits.

0,1469 g Sbst.: 0,2885 g CO_2, 0,0945 g H_2O
$C_{11}H_{18}O_6$ (246.14) Ber. C 53,63, H 7,37
Gef. „ 53,56, „ 7,20.

Das Öl ist in kaltem Wasser in ziemlich erheblicher Menge löslich; beim Erhitzen der gesättigten Lösung tritt wieder starke Trübung ein.

Diacetyl-erythrit,

$C_4H_8O_4.(COCH_3)_2$.

5 g des vorhergehenden Acetonkörpers werden mit 50 ccm n/2-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, wobei nach etwa 10 Minuten klare Lösung eintritt. Die Flüssigkeit bleibt dann eine Stunde stehen und wird nun durch Schütteln mit Silbercarbonat von der Salzsäure befreit. Die filtrierte Flüssigkeit enthält etwas Silber und wird deshalb mit Schwefelwasserstoff behandelt. Ist die wiederum filtrierte Lösung trüb oder gefärbt, so wird sie mit Tierkohle geschüttelt, wieder filtriert und unter vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende farblose Öl läßt sich im Hochvakuum leicht destillieren. Unter

0,45 mm Druck ging es bei einer Temperatur des Bades von 158—165° über. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Öl ist in der Kälte zähflüssig und schmeckt viel weniger bitter als der Acetonkörper. Es hat ziemlich genau die Zusammensetzung des Diacetyl-erythrits.

0,1490 g Öl: 0,2526 g CO_2, 0,0917 g H_2O.
$C_8H_{14}O_6$ (206,11). Ber. C 46,58, H 6,85
Gef. „ 46,24, „ 6,89.

Nach etwa einer Woche, viel rascher beim Impfen bilden sich Krystalle. Aber ein erheblicher Teil bleibt dauernd sirupös. Man muß deshalb, wenn die Krystallisation nicht mehr fortschreitet, die Masse zwischen gehärtetem Fließpapier scharf pressen und erhält so ungefähr ein Drittel der ursprünglichen Menge in fester Form. Die Krystalle werden in warmem Äther gelöst; durch Zusatz von Petroläther erhält man schmale lange Prismen oder kürzere derbe Formen. Nach mehrmaligem Umlösen schmolzen sie bei 89—91°, nachdem aber kurz vorher Sinterung eingetreten war.

0,1768 g Sbst. (mehrere Stunden bei 35° und 0,5 mm getr.): 0,3023 g CO_2, 0,1095 g H_2O.
$C_8H_{14}O_6$ (206,11) Ber. C 46,58, H 6,85,
Gef. „ 46,63, „ 6,93.

Der krystallisierte Diacetyl-erythrit scheint ein ziemlich einheitliches Präparat zu sein. Er löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Äther, leichter in warmem und in Essigäther. Er schmeckt schwach bitter und reagiert in wässriger Lösung auf Lackmußpapier neutral.

β-Diacetyl-di-(p-brombenzoyl)-erythrit,

$C_4H_6O_4.(COC_6H_4Br)_2.(COCH_3)_2$.

1 g des krystallisierten Diacetyl-erythrits wird mit 2,5 g p-Brombenzoylchlorid und 2,8 g Chinolin sechs Stunden auf 65° erwärmt. Die Mischung scheidet bald salzsaures Chinolin ab und ist zum Schluß gelb gefärbt. Nach dem Erkalten wird die Masse 1—2 mal mit kaltem Alkohol verrieben, bis sie fast farblos ist, dann abfiltriert und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist recht gut.

0,1545 g Sbst.: 0,2616 g CO_2, 0,0485 g H_2O.
0,1884 g Sbst.: (im Hochvakuum getr.) 0,1240 g AgBr.
$C_{22}H_{20}O_8Br_2$ (572,00). Ber. C 46,15, H 3,52, Br 27,94,
Gef. „ 46,18, „ 3,51, „ 28,01.

Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 150—152° (korr.) also fast 70° höher als die isomere Verbindung. Sie ist dementsprechend auch etwas schwerer löslich. Sie löst sich leicht in Chloroform, wenig schwerer in Aceton und Essigäther, noch schwerer in Alkohol und nur sehr wenig in Petroläther.

β-Diaceton-mannit,

$C_6H_{10}O_6.(C_3H_6)_2$.

100 g gesiebter Mannit werden mit 2 kg trockenem Aceton, dem 40 ccm rauchende wässrige Salzsäure (D = 1,19) zugesetzt sind, drei Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei fast klare Lösung eintritt. Ohne zu filtrieren, wird die Flüssigkeit mit gepulvertem Bleicarbonat neutralisiert, auf der Nutsche abgesaugt und nach Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck eingedampft. Der Zusatz des Silbersalzes hat den Zweck, etwaige Salzsäure, die durch Jonisierung von gebundenem Chlor entstehen kann, zu binden. Der Rückstand wird in etwa 70 ccm heißem Alkohol gelöst, von den dunklen Silbersalzen abfiltriert und die Lösung mit viel Wasser versetzt. Dabei fällt der Triaceton-mannit ölig aus, erstarrt aber sofort krystallinisch (etwa 90 g). Er ist durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Silbercarbonat unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit warmem Wasser aufgenommen. Dabei bleibt eine Menge Triaceton-mannit zurück. Er wird nach dem Erkalten abfiltriert und die Mutterlauge wiederum in derselben Weise verdampft. Setzt man beim Eindampfen statt des Silbercarbonates Bariumhydroxyd zu der Lösung, so bildet sich eine in Benzol lösliche Bariumverbindung, die durch Kohlensäure erst in der Wärme zerlegt wird. Man löst nun in etwa 90 ccm heißem Benzol und versetzt die filtrierte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung. Beim Abkühlen auf —20° scheidet sich ein aus sehr feinen Nädelchen bestehender Niederschlag aus, der so voluminös ist, daß er einer Gelatine ähnelt. Er wird, so weit es geht, abgesaugt und dann scharf gepreßt. Der Preßrückstand, der noch ölig ist (etwa 40 g), wird nun in sehr wenig warmem Wasser gelöst. Bei 0° erfolgt die Abscheidung von sehr feinen Nadeln, die wieder die Flüssigkeit ganz erfüllen. Sie werden scharf abgepreßt, und das Umlösen aus wenig Wasser noch 1—2 mal wiederholt. Schließlich erhält man 2—3 g schöne lange Nadeln,

die nach vorhergehendem Sintern bei 123—124° (korr.) schmelzen. Für die Analyse wurde bei 56° im Hochvakuum getrocknet.

0,0641 g Sbst.: 0,1295 g CO_2, 0,0482 g H_2O.
0,1613 g Sbst.: 0,3237 g CO_2, 0,1193 g H_2O.
$C_{12}H_{22}O_6$ (262,18) Ber. C 54,92, H 8,46,
Gef. „ 55,10, 54,73, „ 8,41, 8,28.

Der β-Diaceton-mannit unterscheidet sich von der α-Verbindung durch den viel höheren Schmelzpunkt, und von dem Triaceton-mannit durch die sehr viel größere Löslichkeit in Wasser. Er löst sich sehr leicht in warmem Wasser, schwerer in Wasser von 0°, er löst sich ferner leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, warmem Benzol, weniger leicht in Äther und heißem Ligroin. Das Drehungsvermögen der wässrigen Lösung ist außerordentlich schwach. Bei 2,6% Gehalt war bei Anwendung des 2-dm-Rohrs eine Linksdrehung (etwa 0,02°) eben warnehmbar. Die spezifische Drehung würde also weniger als —0,5° sein. Zusatz von Borax hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Drehung. Auch hierdurch unterscheidet sich der β-Diaceton-mannit von der α-Verbindung, die nach Irvine und Paterson (loc. cit.) in wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +19{,}31°$ hat.

Die Menge der Substanz, die ursprünglich gebildet wird, ist sicherlich erheblich größer als die erhaltene Ausbeute, denn die umständliche Isolierung bringt große Verluste mit sich. Immerhin muß man sagen, daß er ein Nebenprodukt bildet, während die Hauptmenge aus Triaceton-mannit und den mehrfach erwähnten schlecht krystallisierenden Produkten besteht, die vielleicht den Diaceton-mannit von Irvine und Paterson enthalten.

Alte Darstellung der Diaceton-glucose, $C_6H_8O_6 \cdot (C_3H_6)_2$.

Es sei gestattet, zur Erläuterung des Fortschrittes die ältere Vorschrift[1]) hier wiederzugeben.

30 g feingepulverte Glucose werden mit 400 g trockenem Methylalkohol, der 1% Salzsäure enthält, bei Zimmertemperatur 6—8 Stunden bis zur Lösung kräftig geschüttelt. Die Flüssigkeit bleibt dann 40 Stunden stehen, bis höchstens $^1/_4$ des Zuckers durch die Reduktionsprobe noch angezeigt wird. Jetzt entfernt man die Salzsäure mit Silbercarbonat,

[1]) E. Fischer, Ber. 28, 1165 (1895).

verdampft im Vakuum bei 30—35° zum Sirup, löst in etwa 100 ccm Aceton und verdampft abermals in der gleichen Art, um den Methylalkohol möglichst zu entfernen. Der nun bleibende Sirup, der ein Gemisch von Glucoseacetal, unveränderter Glucose und noch anderen Stoffen ist, wird mit 350 ccm reinem Aceton, das $^1/_2$ % Salzsäure enthält, 10 Stunden lang kräftig geschüttelt. Hierbei bleibt eine erhebliche Menge von Sirup ungelöst, aber fast die Hälfte der ursprünglichen Glucose geht in das Aceton über, und wenn nach $1^1/_2$tägigem Stehen der Flüssigkeit im Brutkasten bei 33° das Reduktionsvermögen so gering geworden ist, als wenn die Flüssigkeit nur noch $^1/_2$ g freie Glucose enthielte, entfernt man wieder die Salzsäure mit Silbercarbonat und klärt die gelbe Lösung durch Schütteln mit reiner Tierkohle. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade verdampft, der bleibende Sirup mit Äther sorgfältig ausgelaugt, filtriert, verdampft und der Rückstand genau in derselben Weise wieder mit Äther behandelt. Dadurch wird eine kleine Menge von Methylglucosid, das in Äther so gut wie unslöslich ist, entfernt. Die zweite ätherische Lösung konzentriert man auf etwa 50 ccm, versetzt mit dem doppelten Volum Petroläther, gießt nach etwa 10 Minuten von dem erst gefällten Öl ab und überläßt die Mutterlauge bei niederer Temperatur 12 Stunden der Krystallisation. Man erhält so etwa 6 g einer farblosen krystallinischen Masse. Um daraus das reine Glucosediaceton zu gewinnen, kocht man entweder das Rohprodukt mit der 200fachen Menge Petroläther aus, oder man löst in 4—5 Teilen warmen Äthers und läßt in einer Kältemischung krystallisieren. In letzterem Falle scheidet sich das Glucosediaceton in langen feinen farblosen Nadeln aus. Die Ausbeute an reinem Material beträgt etwa 15 % des angewandten Zuckers.

Irvine und Scott[1]) isolierten aus dem Sirup sowohl Mono- als auch Diacetonglucose und erhöhten dadurch die Ausbeute an beiden Produkten zusammen auf 30 % der angewandten Glucose.

Neue Darstellung der Diacetonglucose, $C_6H_8O_6.(C_3H_6)_2$.

Fein gepulverte und gesiebte β-Glucose wird mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 % Salzsäure enthält, 36 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die

[1]) Soc. 103, 569 (1913).

Hauptmenge geht schon während der ersten 24 Stunden in Lösung. Ein kleiner Rest, der aus α-Glucose zu bestehen scheint, ist auch zum Schluß ungelöst. Ohne diesen zu filtrieren, neutralisiert man die Lösung sofort durch Schütteln mit gefälltem Bleicarbonat. Das Filtrat gibt mit Silbernitrat in der Kälte keine sofortige Fällung, enthält aber etwas gebundenes Chlor, das beim Erwärmen ionisiert wird und deshalb beim Eindampfen der Flüssigkeit eine teilweise Zersetzung der Diacetonglucose bewirkt. Um dies zu verhindern, versetzt man die filtrierte Flüssigkeit mit etwas Silbercarbonat und verdampft dann unter vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° steigen soll. Dabei wird das Silbersalz durch teilweise Reduktion geschwärzt.

Der Rückstand wird mit der 15—20fachen Menge hochsiedendem Ligroin (110—120°) auf dem Wasserbade ausgelaugt. Aus dem heißem Filtrat fällt zuerst ein geringer flockiger Niederschlag, dann kommen die langen Nadeln der Diaceton-glucose, die stern- oder knollenförmig vereinigt sind.

Um die Krystallisation zu vervollständigen, kühlt man zuletzt auf 0°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Ligroin beträgt die Ausbeute, die etwas schwankt, mindestens 75% von der angewandten Glucose oder 50% der Theorie. Das Verfahren ist also sehr viel bequemer und auch ergiebiger als das frühere.

Wie die optische Untersuchung zeigte, ist dieses Produkt noch nicht ganz rein, sondern enthält wahrscheinlich etwas Monoaceton-glucose, von der es aber leicht durch Natronlauge zu trennen ist. Man löst zu dem Zweck das Rohprodukt in etwa der 25fachen Menge Wasser, wobei zu beachten ist, daß die Diaceton-glucose von kaltem Wasser leichter aufgenommen wird als von heißem. Versetzt man die so bereitete wässrige Lösung in der Kälte mit ziemlich viel konzentrierter Natronlauge, so fällt ein farbloses Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Die Masse wird abgesaugt, dann in kaltem Essigäther gelöst, der Essigäther im Vakuum verdampft und der Rückstand in kochendem Ligroin (Sdp. 90°) gelöst. Beim Erkalten krystallisiert sofort reine Diacetonglucose. Die Ausbeute beträgt 75% des Rohmaterials, die Verarbeitung der Mutterlaugen gibt eine zweite Krystallisation. Zur Analyse wurde vier Stunden bei 78° und 0,5 mm getrocknet.

0,1380 g Sbst.: 0,2794 g CO_2, 0,0950 g H_2O.
$C_{12}H_{20}O_6$ (260,16). Ber. C 55,35, H 7,75,
Gef. „ 55,22, „ 7,70.

Das Präparat schmolz bei 109—110° (110—111° korr.), nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten war. Früher wurde der Schmp. 108° angegeben. Auch das Drehungsvermögen hatte fast denselben Wert, wie früher gefunden.

0,111 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Wasser 4,1498 g $d_4^{19} = 1$. Drehung im 2-dm-Rohr für Natriumlicht 0,99° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -18{,}32°$.

Eine zweite Bestimmung gab $[\alpha] = -18{,}45°$, während früher —18,5° gefunden wurde.

Neue Darstellung der Monoaceton-glucose, $C_6H_{10}O_6.(C_3H_6)$.

Die alte Vorschrift zur Darstellung der Monoaceton-glucose lautet ähnlich wie die für die Diacetonverbindung.

50 g Diacetonglucose, deren Reinigung durch Fällen mit Alkali hier überflüssig ist, werden in 800 ccm Wasser, die 0,4 g Salzsäure enthalten, unter Schütteln bei 50° gelöst und dann 1½—2 Stunden bei 50° gehalten, bis das Drehungsvermögen der Flüssigkeit im 1-dm-Rohr von —0,8° bis —0,2° zurückgegangen ist.

Man schüttelt nun mit Silbercarbonat, bis alle Salzsäure entfernt ist, verdampft die Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bade, das nicht über 50° erhitzt ist, zur Trockne und laugt mit kochendem Essigäther aus. Die von der geringen Menge dunkler Silberverbindungen abfiltrierte Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen durch die Ausscheidung mikroskopischer, äußerst feiner, verfilzter Nädelchen. Die fast gelatinöse Masse wird abgenutscht und abgepreßt. Ausbeute etwa 80% der angewandten Diaceton-glucose. Das nochmals aus Essigäther umkrystallisierte Präparat ist für die Darstellung der meisten Derivate genügend rein. Zur völligen Reinigung wurde es 3—4 mal aus Essigäther umkrystallisiert und zeigte dann nur wenig andere Eigenschaften als früher für die Acetonglucose angegeben ist.

0,1529 g Sbst.: 0,2768 g CO_2, 0,1000 g H_2O.
$C_9H_{16}O_6$ (220,13). Ber. C 49,06, H. 7,33,
Gef. „ 49,37, „ 7,32.

Schmp. 161—162,5° (korr.).

Für die optische Bestimmung diente die wässrige Lösung:

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{3{,}6645 \text{ x } - \ 2{,}08^0}{0{,}3156 \text{ x } 2 \text{ x } \ 1{,}0214} = - \ 11{,}82^0.$$

Eine zweite Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{21} = - \ 11{,}6^0$.

Tribenzoyl-aceton-glucose,

$C_6H_7O_6.C_3H_6.(COC_6H_5)_3$.

Fügt man 5 g gepulverte Monoaceton-glucose zu einem Gemisch von 11,2 g Benzoylchlorid (3,5 Mol) und 11 g trockenem Chinolin (3,75 Mol), so lösen sie sich unter ziemlich starker Erwärmung, und bald darauf beginnt die Abscheidung von Chinolinhydrochlorid. Man erhitzt dann noch 7 Stunden auf etwa 65° und behandelt nach dem Erkalten die feste, z. T. gelbrote Masse mit etwa 50 ccm Wasser und 75 ccm Äther, wobei völlige Lösung eintritt. Aus dem Äther fällt öfters beim bloßen Stehen ein großer Teil der Substanz in hübschen Krystallen aus, deren Menge durch Zusatz von Petroläther noch vermehrt werden kann. Tritt diese Krystallisation nicht ein, so verfährt man folgendermaßen: Nachdem die abgetrennte wässrige Schicht noch zweimal ausgeäthert ist, werden die vereinigten ätherischen Auszüge zur völligen Entfernung des Chinolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit etwas Wasser gewaschen. Riecht die ätherische Lösung jetzt noch nach Benzoylchlorid, so wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgehobene ätherische Lösung hinterläßt dann beim Verdampfen unter vermindertem Druck ein zähes gelbes Öl. Man löst in etwa 200 ccm kochendem Ligroin (Sdp. 90°), wobei eine geringe Menge eines bräunlichen Öles zurückbleibt. Beim Erkalten fällt in der Regel zunächst etwas Öl, und dann beginnt die Krystallisation von feinen farblosen Nadeln, die vielfach zu Knollen verwachsen sind. Die Krystalle lassen sich leicht von dem ölig bleibenden Anteil trennen. Manchmal erstarrt hinterher das Öl auch noch krystallinisch, im anderen Falle wird es wieder gelöst. Die Ausbeute schwankt etwas, sie betrug im besten Falle, bei Verarbeitung der Mutterlaugen: 10 g oder 82,5% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch dreimal aus Ligroin umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 56° getrocknet.

0,1520 g Sbst.: 0,3762 g CO_2, 0,0691 g H_2O.
0,1406 g Sbst.: 0,3495 g CO_2, 0,0679 g H_2O.

$C_{30}H_{28}O_9$ (532,22). Ber. C 67,64 H 5,30
Gef. C 67,50 67,79 H 5,09, 5,40.

0,2082 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff 4,6898 g, $d_l^{23} = 1{,}569$. Drehung im l-dm-Rohr für Natriumlicht 6,40° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{23} = -91{,}87°$. Eine zweite Bestimmung ergab —91,95°.

Die Substanz schmilzt bei 119—120° (korr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur zum größten Teil. Sie ist in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, leicht löslich, in Wasser nur äußerst schwer löslich. Die Lösung in stark verdünntem Alkohol reduziert die Fehlingsche Lösung nicht.

Tribenzoyl-glucose,

$C_6H_9C_6.(COC_6H_5)_3$.

Löst man 3 g Tribenzoyl-aceton-glucose in 36 ccm warmem Eisessig und gibt nach dem Abkühlen allmählich 18 ccm konzentrierte wässrige Salzsäure (D. = 1,19) zu, so scheidet sich zwar anfangs ein farbloses Öl ab, das aber beim Umschütteln jedesmal wieder in Lösung geht. Die von der kleinen Menge eines festen Körpers abfiltrierte Flüssigkeit bleibt eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur, wird dann mit ziemlich viel Eis und Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mehrmals ausgeäthert. Um die ätherische Lösung von Säuren zu befreien, wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, dann noch mit etwas Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand ist ein farbloses, in der Kälte fest werdendes Öl, das in kaltem Wasser und Petroläther recht schwer, in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther sehr leicht löslich ist und nur einen schwachen, wenig charakteristischen Geschmack hat. Es wird mit warmem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, beim Abkühlen trübt sich die Lösung, und es bilden sich bald in reichlicher Menge Nadeln oder Prismen. Sie sind eine Verbindung der Tribenzoyl-glucose mit Tetrachlorkohlenstoff. Zur Analyse wurde mehrmals in der gleichen Weise umkrystallisiert und im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die erhaltenen Zahlen stimmen leidlich auf die Verbindung von gleichen Molekülen der Komponenten; der Chlorgehalt war etwas zu hoch und im Kohlenstoff schwankten bei verschiedenen Analysen die Resultate bis zu 1,3% unter dem berechneten Wert.

0,1812 g Sbst.: 0,3421 g CO_2, 0,0610 g H_2O.
0,1814 g Sbst.: 0,3354 g CO_2, 0,0595 g H_2O.
0,1276 g Sbst.: 0,2416 g CO_2, 0,0425 g H_2O.
0,1869 g Sbst.: 0,1721 g AgCl. 0,1924 g Sbst.: 0,1791 g AgCl.

$C_{27}H_{24}O_9 + CCl_4$ (646,03).

Ber.	C 52,01	H 3,74	Cl 21,96
Gef.	C 51,49	H 3,77	Cl 22,78
	C 50,43	H 3,67	Cl 23,03
	C 51,64	H 3,73	

Die Krystalle haben keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr sintern sie stark von 65° an und schäumen über 80° auf; das hängt mit der Abspaltung des Tetrachlorkohlenstoffs zusammen. Dieser entweicht zum größten Teil im Hochvakuum bei 76—100°.

0,2070 g Sbst. verloren beim mehrstündigen Erhitzen 0,0500 g, mithin 24,15 %, während 23,81 % berechnet sind.

Der Versuch war aber insofern unbefriedigend, als das Produkt noch etwas Chlor enthielt, außerdem eine geringe Gelbfärbung und Sublimation stattgefunden hatte, mithin eine geringe tiefergehende Zersetzung eingetreten war.

Es ist bisher nicht gelungen, die Tribenzoylglucose aus anderen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten. Löst man nämlich obige Krystalle in Äther, Alkohol, Aceton und läßt verdunsten, so bleibt immer nur ein zähes Öl zurück, das zweifellos Tribenzoylglucose ist; denn es reduziert stark die Fehlingsche Lösung und kann durch Umlösen mit Tetrachlorkohlenstoff wieder in obige Krystalle zurückverwandelt werden.

Die krystallisierte Verbindung mit Tetrachlorkohlenstoff ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, dagegen in kaltem Petroläther äußerst schwer löslich.

In alkoholischer Lösung dreht sie stark nach links und zeigt Mutarotation. 3 Min. nach Auffüllung des Lösungsmittels war:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{4{,}24 \times 1{,}946}{0{,}136 \times 0{,}8064} = -75{,}24^0.$$

Nach 5 Min. war $[\alpha]_D^{20}$ — 76,12°, nach 8 Min. — 77°, nach 38 Min. — 85°, nach 20 Stdn. — 91,7°.

Ein anderes Präparat gab 50 Min. nach der Auflösung $[\alpha]_D^{20}$ — 87,5°.

Im Gegensatz dazu drehte die Pentabenzoylglucose[1]) nach rechts $[\alpha]_D^{20} = + 25{,}4^0$.

Ferner haben wir das krystallisierte Semicarbazon auf folgende Weise erhalten:

2,2 g krystallisierte Tribenzoyl-glucose + C Cl_4 wurde mit 0,4 g Kaliumcetat in etwa 14 ccm Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0,45 g Semicarbazidhydrochlorid in 3,5 ccm Wasser zugegeben. Die dabei entstehende Trübung verschwand größtenteils auf Zusatz von etwas mehr Alkohol, und die jetzt filtrierte Lösung blieb 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Auf Zusatz von viel Wasser fiel ein Öl aus, das aus verdünntem Alkohol beim längeren Stehen in der Kältemischung allmählich krystallisierte. Leider haben die Analysen keine scharfen Resultate ergeben (etwa 1 % zu wenig Kohlenstoff und 0,5 % zu wenig Stickstoff). Aber die Bildung der Substanz ist doch von Wert für die Beurteilung der Struktur der Tribenzoyl-glucose.

p-Brombenzoyl-diaceton-glucose,

$C_6H_7O_6.(C_3H_6)_2.COC_6H_4Br$.

Erhitzt man 10 g Diacetonglucose mit 9 g p-Brombenzoylchlorid (etwas über 1 Mol) und 12 g trockenem Chinolin auf 70°, so tritt klare Lösung ein. Diese bräunt sich allmählich und scheidet dann Krystalle von Chinolinhydrochlorid ab. Nach sechsstündigem Erhitzen wird die in der Kälte größtenteils feste Masse mit Wasser und Äther behandelt, die ätherische Lösung zur Entfernung des überflüssigen Chinolins mit stark verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dann getrocknet und unter vermindertem Druck verdampft. Beim Aufnehmen des zähflüssigen Rückstandes mit warmem Petroläther bleibt eine geringe Menge einer rötlichen Substanz zurück. Die Petrolätherlösung hinterläßt beim Verdunsten ein gelbbraunes Öl, das in der Kälte allmählich Krystalle abscheidet. Man löst es in etwa 60 ccm Alkohol und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu. Beim längeren Stehen scheiden sich lange, häufig lanzettartig gebildete Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt bei Aufarbeitung der Mutterlaugen ca. 14,5 g oder 85 % der Theorie. Zur völligen Reinigung wurde aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

---

[1]) E. Fischer und B. Helferich, A. 383, 88 (1911).

0,1603 g Sbst.: 0,3031 g CO_2, 0,0728 g H_2O. — 0,1761 g Sbst.: 0,745 g Ag Br.

$C_{19}H_{23}O_7$ Br (443,1). Ber. C 51,46 H 5,23, Br. 18,04.
Gef. „ 51,57 „ 5,08 „ 18,00.

Die Substanz sintert bei 78° und schmilzt bei 79—80°. Sie ist in Wasser nur sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigäther. Sie krystallisert meist in flachen, mikroskopischen Prismen und reduziert in verdünnter alkoholischer Lösung nicht die Fehlingsche Lösung.

0,1412 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Aceton 1,3644 g. $d_4^{19} = 0{,}8322$. Drehung im l-dm-Rohr für Natriumlicht 4,23° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{19} = -49{,}12°$. Eine zweite Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{19} = -49{,}24°$. Geschmack schwach und wenig charakteristisch.

p-Brombenzoyl-glucose,
$C_6H_{11}O_6.CO.C_6H_4.Br$.

Die Acetonverbindung ist in Wasser so schwer löslich, daß sie von verdünnten Säuren auch in mäßiger Wärme zu langsam angegriffen wird. Für die Hydrolyse ist es deshalb nötig, ein Lösungsmittel anzuwenden. Hierzu eignet sich der Essigäther oder auch die 50prozentige Essigsäure. Bei Anwendung des ersteren verfährt man folgendermaßen:

4 g p-Brombenzoyl-diaceton-glucose werden in 40 ccm Essigäther gelöst uud bei gewöhnlicher Temperatur mit 20 ccm wässriger Salzsäure (D = 1,19) versetzt. Dabei entsteht eine klare Lösung. Sie wird eine Stunde bei 30° aufgehoben, dann mit 30 ccm Wasser versetzt, wobei sie sich in zwei Schichten trennt, und nun sofort das Ganze durch Eintragen von fein gepulvertem Kaliumbicarbonat neutralisiert. Man hebt die Essigätherschicht ab, extrahiert die Salzlösung noch 1—2 mal mit Essigäther, um den Rest der Brombenzoylglucose herauszunehmen, und verdampft die vereinigten Essigätherauszüge unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 40° steigen soll. Der Rückstand enthält noch ziemlich viele Kaliumverbindungen. Um diese zu entfernen, löst man in möglichst wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit 5 ccm 25prozentiger Schwefelsäure und extrahiert die Monobrombenzoyl-glucose von neuem mit Essigäther. Die filtrierten Essigätherlösungen werden wiederum unter vermindertem

Druck verdampft, bis der größere Teil der Brombenzoylglucose als wenig gefärbte feste, aber amorphe Masse ausgefallen ist. Sie wird von der etwas stärker gefärbten Mutterlauge durch Filtrieren getrennt und scharf gepreßt. Da uns bisher die Krystallisation nicht gelungen ist, so haben wir dieses Präparat nach sorgfältigem Trocknen bei 56° im Hochvakuum analysiert.

0,1585 g Sbst.: 0,2486 g CO_2, 0,0591 g H_2O 0,2010 g Sbst.: 0,1061 g Ag Br. 0,1836 g Sbst.: 0,2923 g CO_2, 0,0707 g H_2O. 0,1973 g Sbst.: 0,0984 g AgBr. — 0,1684 g Sbst.: 0,2663 g CO_2, 0,0641 g H_2O.

$C_{13}H_{15}O_7Br$ (363,04).

Ber.	C 42,97,	H 4,16,	Br. 22,01,
Gef.	„ 42,78, 43,43 43,13	„ 4,17, 4,31, 4,26	„ 22,46, „ 21,22.

Die Zahlen stimmen nicht genau, was bei der amorphen Beschaffenheit des Produkts nicht verwunderlich ist, aber sie lassen doch kaum einen Zweifel über die Zusammensetzung. Die Ausbeute ist befriedigend.

Will man die p-Brombenzoyl-diaceton-glucose in essigsaurer Lösung hydrolysieren, so empfiehlt sich folgendes Verfahren, bei dem man zwei Phasen des Prozesses unterscheiden kann.

1 g Acetonverbindung wird mit 10 ccm eines Gemisches, das aus 9 Raumteilen 50prozentiger Essigsäure und 1 Raumteil rauchender Salzsäure (D = 1,19) hergestellt ist, übergossen. Man erhitzt nun in einem Bade von 55°, wobei sich die Substanz zum Teil löst, zum Teil ölig wird. Beim starken Schütteln geht auch das Öl rasch in Lösung und beim Abkühlen findet keine Ausscheidung mehr statt. Die Flüssigkeit reduziert aber jetzt die Fehlingsche Lösung erst schwach. Sie enthält offenbar ein Zwischenprodukt der Hydrolyse, d. h. die Monoacetonverbindung. Die Flüssigkeit wird jetzt 50 Minuten in einem Bade von 50° erwärmt. Sie reduziert dann sehr stark die Fehlingsche Lösung, etwa die siebenfache Menge. Man versetzt nun mit ziemlich viel Essigäther, neutralisiert mit fein gepulvertem Kaliumcarbonat, hebt den Essigäther ab und extrahiert den Rückstand noch mehrmals mit Essigäther. Die vereinigten und filtrierten Auszüge werden mit 4 ccm 2n-Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt, um alles im Essigäther gelöste Kali zu binden, dann wird der Essigäther abgehoben, filtriert und unter stark vermindertem Druck verdampft. Der fast farblose

Rückstand wurde hier in nicht zu viel warmem Wasser gelöst, von einer geringen Menge Öl abfiltriert, dann die wässrige Lösung zuerst bei 40° und vermindertem Druck und schließlich im Vakuumexsikkator verdampft. Das Präparat wurde nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 56° direkt analysiert.

0,1536 g Sbst.: 0,2446 g CO_2, 0,0549 g H_2O.
C 43,43, H 4,00.

Die p-Brombenzoyl-glucose ist in warmem Wasser leicht löslich und fällt aus der konzentrierten Lösung beim Abkühlen auf 0° als amorphe Masse aus. In Alkohol löst sie sich, besonders in der Wärme, recht leicht, in Äther dagegen schwer, ebenso in heißem Benzol. In trockenem Essigäther ist sie ziemlich schwer löslich, leichter in feuchtem. Von Eisessig wird sie, zumal in gelinder Wärme, leicht gelöst und aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, durch Äther amorph gefällt. Sie schmeckt außerordentlich bitter. Die Fehlingsche Lösung reduziert sie stark. In wässriger Lösung gibt sie mit salzsaurem Phenylhydrazin beim gelinden Erwärmen eine ölige Abscheidung.

Die Brombenzoyl-glucose dreht in methylalkoholischer Lösung nach rechts und zeigt Mutarotion. Folgender Versuch sei angeführt, die Zahl hat aber keinen großen Wert, da ja die Einheitlichkeit des amorphen Produktes durch nichts gewährleistet ist.

0,1546 g Sbst.: Gesamtgewicht der Lösung in Methylalkohol 3,5432g. $d_4^{19} = 0{,}8121$. Drehung im l-dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 14 Minuten nach dem Auffüllen des Lösungsmittels 0,95° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{19} + 26{,}8°$.

Nach 31 Minuten waren es + 27,4°, nach 64 Minuten + 28,8° und nach 14 Tagen + 44°.

Die Mutarotation beweist ebenfalls die Ähnlichkeit mit dem Traubenzucker und deutet auf das Vorhandensein von Isomeren, wodurch auch die Krystallisation des Präparates erschwert werden dürfte.

Trocknet man die p-Brombenzoyl-glucose im Hochvakuum bei 100°, so erhält man bei der Elementaranalyse folgende Werte:

0,1989 g Subst.: 0,3282 g CO_2, 0,0701 g H_2O
0,1634 g „ 0,2732 g CO_2, 0,0573 g „
0,1959 g „ 0,0980 g Ag Br.

$C_{13}H_{13}O_6$ Br (345,02)

Ber.	C 45,22 %	H 3,80 %	Br 21,66 %
Gef.	C 45,00 %	H 3,94 %	Br 21,29 %
	C 45,60 %	H 3,92 %	

Auf die Eigenschaften dieses Produktes wurde schon im theoretischen Teil aufmerksam gemacht. Ferner wurde auch dort mitgeteilt, daß unter gewöhnlichem Druck das Erwärmen auf 100° dieselbe Veränderung hervorruft.

Auch an dieser Stelle sei es mir gestattet, dem Wirkl. Geh. Reg.-Rat, Sr. Exzellenz Emil Fischer meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir während ihrer Ausführung zuteil werden ließ.

Lebenslauf.

Ich, Charlotte Rund, Tochter des Kaufmanns Joseph Rund und seiner Ehefrau Rosa, geb. Cohn, mos. Religion, wurde am 12. September 1890 in Kolberg geboren. Von Ostern 1896 bis Ostern 1906 besuchte ich die zehnklassige Städtische Höhere Mädchenschule in Kolberg. Ostern 1907 trat ich in die Untersekunda der I. städtischen Studienanstalt realgymnasischer Richtung Berlin, die ich Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Von Ostern 1911 bis Ostern 1912 in München und von der Zeit an in Berlin, widmete ich mich dem Studium der Medizin. Im Juli 1913 bestand ich die ärztliche Vorprüfung.

Michaeli 1913 begann ich das Studium der Chemie. Die 3 Verbandsexamina machte ich im Mai und August 1914.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten: München: Baeyer, Graetz, R. Hertwig, Frank, Rückert, Goldschmidt; Berlin: E. Fischer, O. Hertwig, Heffter, Löb, Orth, Poll, Rubner, Waldeyer.